

**PRODUCTION OF COPPER SULFATE SOLUTION**

**Patent number:** JP7053213  
**Publication date:** 1995-02-28  
**Inventor:** MATSUMOTO SHINJI; NISHIHARA HIDEAKI  
**Applicant:** SUMITOMO METAL MINING CO  
**Classification:**  
**- International:** C01G3/10; C22B3/04  
**- european:**  
**Application number:** JP19930198717 19930811  
**Priority number(s):** JP19930198717 19930811

**Report a data error here**

**Abstract of JP7053213**

**PURPOSE:**To prevent foaming caused by aeration at the time of immersion process in which copper component is leached out from a copper raw material containing cuprous oxide in an aqueous sulfuric acid solution while being aerated, to produce a copper sulfate solution, by providing an immersion process preliminarily not using aeration. **CONSTITUTION:**When the copper raw material containing cuprous oxide is subjected to leaching with the aqueous sulfuric acid solution to produce the copper sulfate solution, the copper raw material is immersed into the aqueous sulfuric acid solution and then the solution is agitated while it is aerated and a copper component in the copper raw material is leached with the aqueous sulfuric acid solution. As the leaching conditions, when the sulfuric acid concentration of the aqueous sulfuric acid solution is selected to 90-180g/l and the temp. is to  $\leq 30$  deg.C, the leaching rate is preferably increased.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

\* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]This invention relates to the method of manufacturing a copper sulfate solution, by exuding the copper content in a copper raw material in sulfuric acid solution.

[0002]

[Description of the Prior Art]Recovery copper, such as copper-containing sludge generated from a coppering factory or the various chemical industry, has much quantity of output, and recycling of the copper which used recovery copper as the raw material is industrially important art. Although these recovery copper takes various gestalten, it contains copper I oxide other than a cupric oxide in the copper raw material actually provided as recovery copper in many cases. The method of carrying out aeration, using sulfuric acid solution as a method of exuding the copper content in a copper raw material, and obtaining a copper sulfate solution, in order to urge extraction of a cupric oxide, or adding hydrogen peroxide and hypochlorous acid as an oxidizer instead of aeration is performed. Usually, the copper content in a copper raw material is exuded by continuing stirring of this slurry, feeding sulfuric acid solution into the copper raw material in a reaction vessel, and performing aeration immediately to the slurry obtained, since use of air is the cheapest.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, when it stirs and a copper raw material is exuded in sulfuric acid solution, carrying out aeration, foaming is remarkable, and when extraction is continued further, there is a fault that copper stock slurry overflows a diffuser. In order to prevent this overflow, by the time it is necessary to perform extraction operation intermittently and an extraction reaction is completed as a result, interrupting aeration, it will become this thing for a long time, and time loss also has the fault of being very great. An object of this invention is to provide the

manufacturing method of a copper sulfate solution without the above-mentioned fault.

[0004]

[Means for Solving the Problem]After this invention immerses a copper raw material into sulfuric acid solution, it is characterized by stirring carrying out aeration and exuding copper content in a copper raw material in sulfuric acid solution, and is characterized by sulfuric acid concentration of sulfuric acid solution being 90-180 g/l, and temperature being not less than 30 °C.

[0005]

[Function]This invention has a cause of foaming while sulfuric acid solution performs [ raw material / copper ] aeration, when exuding in having found out that it was in the copper I oxide contained in a copper raw material. It is thought that it is because that copper I oxide foams under aeration has the strong hydrophobicity of a copper I oxide particle surface. The tendency in which especially the content of copper I oxide becomes easy to foam at 25 % of the weight or more is shown.

[0006]In this invention, before exuding performing aeration, it oozes and a copper raw material is immersed into the sulfuric acid solution of business because copper I oxide can be made to cause an uneven-ized reaction. If a formula shows this uneven-ized reaction, it is expressed as follows.

If  $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO} + \text{Cu}^0$ , for example, a copper I oxide ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) reagent, is immersed into a with the  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentration of 130 g/l, and a temperature of 40 °C sulfuric acid

solution, As are shown in drawing 1, and the copper I oxide which existed in the copper raw material shows drawing 2 with progress of immersion time, it decreases, instead as shown in drawing 3, metallic copper (Cudegree) of a generation term arises. The cupric oxide ( $\text{CuO}$ ) generated by this uneven-ized reaction dissolves immediately into sulfuric acid solution. Metallic copper of the generation term generated simultaneously dissolves in sulfuric acid solution by stirring carrying out aeration.

[0007]If it exudes carrying out aeration of the copper I oxide of the state for immersion time 60 minutes shown in drawing 1, foaming will not be seen at all. When it exuded carrying out aeration of the copper I oxide of the state for immersion time 30 minutes, although foaming was seen slightly, it did not overflow from a reaction vessel. When it oozed and carried out, carrying out aeration immediately without furthermore taking immersion time, foaming is very intense, the slurry overflowed the reaction vessel, and extraction was not able to be continued. It is thought that it exudes without the copper I oxide included in a copper raw material by an above-mentioned uneven-ized reaction foaming from not foaming, when exuding by establishing an immersion stage without aeration before extraction by aeration from this.

[0008]In this invention, it is because it oozes that the sulfuric acid concentration of sulfuric acid solution shall be 90-180 g/l even if it is because the extraction rate of the

copper content in a copper raw material becomes low in less than 90 g/l and exceeds 180 g/l, a rate does not change but the amount of consumption of sulfuric acid increases. The temperature of sulfuric acid solution shall be not less than 30 °C because it oozes and a rate becomes low at less than 30 °C.

[0009]

[Example]

(Example 1) The 40 °C slurry created in 1066 g of copper raw materials (Cu of 75.0 % of the weight, : with a Fe of 7.6 % of the weight mean particle diameter of 0.10 mm) and 10 l. of sulfuric acid solution with an  $H_2SO_4$  concentration of 130 g/l was immersed for 60 minutes within the reaction vessel with a capacity of 15 l. After being immersed, extraction was performed for 3 hours, carrying out aeration by air content 1000 ml/min. As a result, foaming by a reaction vessel was not seen. And the copper content in the copper concentration of the obtained leaching solution, the amount of extraction residue, and residue and a copper extraction rate were measured. The result is shown in Table 1.

[0010](Example 2) In the method of Example 1, it exuded like Example 1 except immersion time having been immersed as 30 minutes. Foaming was then seen slightly. It measures like Example 1 and the result is shown in Table 1.

[0011](Comparative example 1) It exuded in the method of Example 1, carrying out aeration (air content 1000 ml/min) from the beginning, without being immersed in sulfuric acid solution. As a result, it was begun on the reaction-vessel oil level to generate a bubble in 1 minute after an extraction start. Therefore, it reacted intermittently and brewing time was 8 hours. It measures like Example 1 and the result is shown in Table 1.

[0012](Comparative example 2) In the method of Example 1, it carried out like Example 1 except making immersion time into 3 hours and not carrying out aeration. It measures like Example 1 and the result is shown in Table 1.

[0013]

[Table 1]

	浸 出 方 法	浸 出 液			浸 出 残 渣		発泡 状態
		液量 (ℓ)	Cu 濃度(g/l)	浸出率(%)	量(g)	Cu(%)	
実施例 1	硫 酸 浸 漬 後 エアレーション	10	72.3	78.7	393.7	49.7	無
実施例 2	〃	10	73.5	77.9	408.8	51.0	微有
比較例 1	最初からエアレーション	10	74.5	78.5	390.1	52.3	有
比較例 2	エアレーションなし	10	45.3	53.6	601.4	65.2	無

[0014]It turns out that the same extraction rate as the copper extraction rate by the conventional method is obtained, without causing foaming by establishing the process immersed before the extraction accompanied by aeration from Table 1. On the other hand, if it exudes with no aeration, foaming will not take place, but a copper extraction rate is low. This is considered for remaining in extraction residue, with Cudegree not exuding generated at the uneven-ized reaction of copper I oxide. When exuding carrying out aeration after providing the immersion time to a leaching solution, Cudegree generates by the uneven-ized reaction of  $\text{Cu}_2\text{O}$  in the first half, and it is thought that oxidation extraction of this Cudegree is carried out under the aeration in the second half. Although sulfuric acid exudation is originally hard to be carried out Cudegree, since Cudegrees generated by the uneven-ized reaction are particles very much and their surface activity is high, it is thought that oxidation extraction is carried out by aeration.

[0015]

[Effect of the Invention]Since according to the method of this invention the copper stock slurry from foaming by copper I oxide and also an extraction reaction vessel overflows and \*\* can be prevented, it is not necessary to carry out an extraction reaction intermittently, and since it can be made to exude continuously, an extraction result equivalent to a conventional method can be obtained extremely in a short time.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]A manufacturing method of a copper sulfate solution exuding a copper raw material containing copper I oxide in sulfuric acid solution, stirring carrying out aeration after this copper raw material is immersed into this sulfuric acid solution, and exuding copper content in this copper raw material in this sulfuric acid solution in a method of manufacturing a copper sulfate solution.

[Claim 2]The manufacturing method according to claim 1, wherein sulfuric acid concentration of sulfuric acid solution is 90-180 g/l and temperature is not less than 30 \*\*.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-53213

(43) 公開日 平成7年(1995)2月28日

(51) IntCl<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 1 G 3/10

C 2 2 B 3/04

C 2 2 B 3/ 00

A

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平5-198717

(22) 出願日 平成5年(1993)8月11日

(71) 出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(72) 発明者 松本 慎二

愛媛県新居浜市外山町13-13

(72) 発明者 西原 秀明

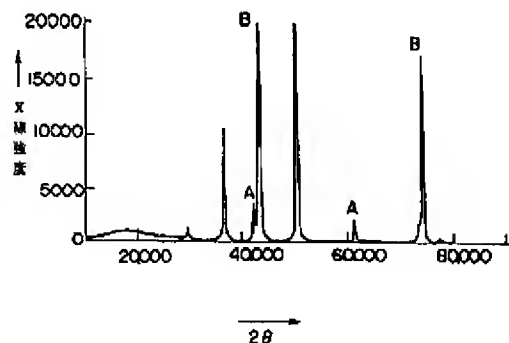
愛媛県新居浜市宇高町1-17-44

(54) 【発明の名称】 硫酸銅溶液の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 酸化第一銅を含む銅原料を硫酸水溶液で浸出するとき発生する泡を抑制する。

【構成】 銅原料を硫酸水溶液中に浸漬した後、エアレーションしながら攪拌して浸出する。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化第一銅を含有する銅原料を硫酸水溶液中で浸出して、硫酸銅溶液を製造する方法において、該銅原料を該硫酸水溶液中に浸漬した後、エアレーションしながら攪拌して該銅原料中の銅分を該硫酸水溶液中で浸出することを特徴とする硫酸銅溶液の製造方法。

【請求項2】 硫酸水溶液の硫酸濃度が90～180g/l、温度が30℃以上であることを特徴とする請求項1に記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、銅原料中の銅分を硫酸水溶液中で浸出することによって硫酸銅溶液を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】銅メッキ工場や種々の化学工業から発生する含銅スラッジなどの回収銅は産出量が多く、回収銅を原料とした銅のリサイクルは産業上重要な技術である。これら回収銅は、種々の形態をとるが、現実に回収銅として提供される銅原料中には、酸化第二銅のほかに酸化第一銅を含む場合が多い。銅原料中の銅分を浸出して硫酸銅溶液を得る方法としては、硫酸水溶液を用い、酸化第二銅の浸出を促す為にエアレーションをしたり、エアレーションの代わりに酸化剤として、過酸化水素や次亜塩素酸を添加する方法が行われている。通常空気の使用が最も安価なので反応容器内の銅原料に硫酸水溶液を送入し、得られるスラリーに対し、ただちにエアレーションを行いながら該スラリーの攪拌を継続することによって、銅原料中の銅分を浸出する。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、エアレーションしながら攪拌し、銅原料を硫酸水溶液中で浸出すると発泡が著しく、さらに浸出を継続すると、銅原料スラリーが浸出槽から溢れ出すという欠点がある。この溢れを防ぐ為に、エアレーションを中断しながら浸出操作を断続的に行う必要があり、その結果浸出反応が終了するまでには長時間かかることになり、時間的ロスが極めて多大であるという欠点もある。本発明は、上記欠点を伴わない、硫酸銅溶液の製造方法を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、銅原料を硫酸水溶液中に浸漬した後、エアレーションしながら攪拌して銅原料中の銅分を硫酸水溶液中で浸出することを特徴とするものであり、また硫酸水溶液の硫酸濃度が90～180g/l、温度が30℃以上であることを特徴とするものである。

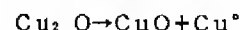
【0005】

【作用】本発明は、銅原料を硫酸水溶液中でエアレーションを行いながら浸出する時の発泡の原因が銅原料中に含

2

まれる酸化第一銅にあることを見いだしたことにある。エアレーション下で酸化第一銅が発泡するのは、酸化第一銅粒子表面の疎水性が強い為であると考えられる。とくに酸化第一銅の含有量が25重量%以上で発泡し易くなる傾向を示す。

【0006】本発明において、エアレーションを行いながら浸出する前に、銅原料を浸出用の硫酸水溶液中に浸漬するのは、酸化第一銅に不均一化反応を起こさせることができるからである。この不均一化反応を式で示せば次のように表される。



たとえば、酸化第一銅 ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) 試薬を  $\text{H}_2\text{SO}_4$  濃度130g/l、温度40℃の硫酸溶液中に浸漬すると、図1に示すように銅原料中に存在していた酸化第一銅が浸漬時間の経過と共に図2に示すように減少し、その代わりに図3に示すように生成期の金属銅 ( $\text{Cu}^0$ ) が生じる。この不均一化反応によって生成する酸化第二銅 ( $\text{CuO}$ ) は硫酸水溶液中にただちに溶解する。また同時に生成する生成期の金属銅は、エアレーションしながら攪拌することによって硫酸水溶液中に溶解する。

【0007】図1に示される浸漬時間60分の状態の酸化第一銅をエアレーションしながら浸出すると、発泡は全く見られない。また浸漬時間30分の状態の酸化第一銅をエアレーションしながら浸出すると、発泡がわずかに見られるが反応容器から溢れ出すことはなかった。さらに浸漬時間を取らずにただちにエアレーションしながら浸出した場合には、発泡が極めて激しく反応容器からスラリーが溢れ出し浸出を継続することはできなかった。このことから、エアレーションによる浸出の前にエアレーションを伴わない浸漬工程を設けることによって、浸出する際に発泡することがないことから、上述の不均一化反応により銅原料中に含む酸化第一銅が発泡する事なく、浸出されることがえられる。

【0008】本発明において、硫酸水溶液の硫酸濃度を90～180g/lとするのは、90g/l未満では、銅原料中の銅分の浸出率が低くなるからであり、180g/lを越えても浸出率は変わらず硫酸の消費量が増えるからである。また硫酸水溶液の温度を30℃以上とするのは、30℃未満では浸出率が低くなるからである。

40 【0009】

## 【実施例】

(実施例1) 銅原料 ( $\text{Cu}$  75.0重量%、 $\text{Fe}$  7.6重量%；平均粒径0.10mm) 1066gと、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  濃度130g/lの硫酸水溶液10リットルで作成した40℃のスラリーを容量15lの反応槽内で、60分間浸漬した。浸漬した後、空気量1000ml/minでエアレーションしながら3時間浸出を行った。その結果、反応槽での発泡は見られなかった。そして得られた浸出液の銅濃度、浸出残液量、残渣中の銅含有率及び銅の浸出率を測定した。その結果を表1に示す。



【0010】(実施例2) 実施例1の方法において、浸漬時間を30分として浸漬した以外は、実施例1と同様に浸出を行った。そのとき発泡がわずかに見られた。実施例1と同様に測定し、その結果を表1に示す。

【0011】(比較例1) 実施例1の方法において、硫酸水溶液に浸漬せずに、最初からエアレーション(空気量1000ml/min)しながら浸出を行った。その結果、浸出開始後1分で、反応槽液面に泡が発生し始めた。そのため、断続的に反応を行い、浸出時間が8時間\*

\*であった。実施例1と同様に測定し、その結果を表1に示す。

【0012】(比較例2) 実施例1の方法において、浸漬時間を3時間としエアレーションをしないこと以外は実施例1と同様に行った。実施例1と同様に測定し、その結果を表1に示す。

【0013】

【表1】

	浸出方法	浸出液			浸出残渣		発泡状態
		液量(ℓ)	Cu濃度(g/l)	浸出率(%)	量(g)	Cu(%)	
実施例1	硫酸浸漬後 エアレーション	10	72.3	78.7	338.7	49.7	無
実施例2	"	10	73.5	77.9	408.8	51.0	微有
比較例1	最初からエアレーション	10	74.5	78.5	390.1	52.3	有
比較例2	エアレーションなし	10	45.3	53.6	601.4	65.2	無

【0014】表1よりエアレーションを伴う浸出の前に、浸漬する工程を設けることによって、発泡を起こすことなく、従来の方法による銅浸出率と同じ浸出率が得られることが分かる。これに対して、エアレーションのないまま浸出を行うと、発泡は起こらないが、銅浸出率が低い。これは、酸化第一銅の不均一化反応で生成する $Cu^{\circ}$ が浸出されないまま浸出残渣中に残留してしまったためと考えられる。浸出液への浸漬時間を設けた後に、エアレーションしながら浸出を行う場合は、前半で $Cu_2O$ の不均一化反応によって $Cu^{\circ}$ が生成し、後半でのエアレーション下でこの $Cu^{\circ}$ が酸化浸出されるものと考えられる。本来 $Cu^{\circ}$ は硫酸浸出され難いものであるが、不均一化反応によって生成される $Cu^{\circ}$ は極めて微粒子で且つ、表面活性が高いために、エアレーションによって酸化浸出されるものと考えられる。

【0015】

【発明の効果】本発明の方法によれば、酸化第一銅による発泡、更には浸出反応容器からの銅原料スラリーの溢れ出しを防止できるので、浸出反応を断続的に実施する必要がなく、継続的に浸出を行わせることができるので、極めて短時間で従来法と同等の浸出結果を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

30 【図1】酸化第一銅試薬のX線回折パターンを示す図である。

【図2】硫酸水溶液に30分浸漬後の酸化第一銅試薬のX線回折パターンを示す図である。

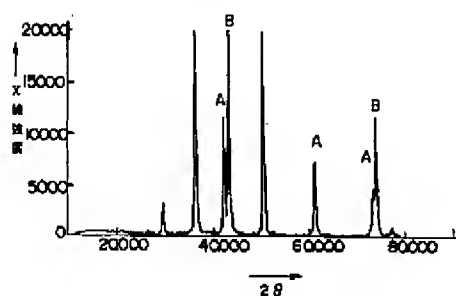
【図3】硫酸水溶液に60分浸漬後の酸化第一銅試薬のX線回折パターンを示す図である。

【符号の説明】

A 酸化第一銅( $Cu_2O$ )

B 生成期の金属銅( $Cu^{\circ}$ )

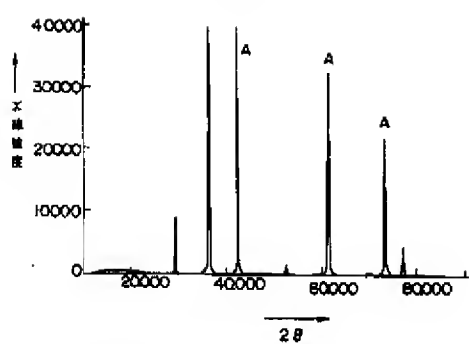
【図2】



(4)

特開平7-53213

【図1】



【図3】

